

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平1-197509

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup> 識別記号 庁内整理番号 ⑭ 公開 平成1年(1989)8月9日  
 C 08 F 10/10 MJF 8319-4J  
 // C 08 G 77/04 NUA 6609-4J  
 審査請求 未請求 請求項の数 4 (全8頁)

⑮ 発明の名称 湿分硬化性ポリイソブチレン及びその調製方法

⑯ 特 願 昭63-310236

⑰ 出 願 昭63(1988)12月9日

優先権主張 ⑱ 1987年12月11日 ⑲ 米国(US) ⑳ 132449

㉑ 発 明 者 ジョン カールトン アメリカ合衆国, ミシガン, ミッドランド, クランブルツ  
 サーム ク 2320  
 ㉒ 出 願 人 ダウ コーニング コ アメリカ合衆国, ステイト オブ ミシガン, ミッドラン  
 ーポレーション ド(番地なし)  
 ㉓ 代 理 人 弁理士 青 木 朗 外3名

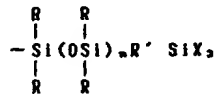
# 明 細 書

## 1. 発明の名称

湿分硬化性ポリイソブチレン及びその調製方法

## 2. 特許請求の範囲

1. オルガノシロキシ基を末端基とする数平均分子量 1,000~100,000 のイソブチレンオリゴマーであって、このオリゴマーの末端単位が

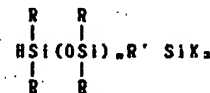


(この式中、R置換基は同一の又は異なる一価の炭化水素基又は一価のハロゲン化炭化水素基を表わし、R' は炭素原子数2~10個のアルキレン基を表わし、Xは酸素原子又は窒素原子によりケイ素に結合される加水分解可能な原子団を表わし、そしてnは1から5までの整数を表わす)であり、このオリゴマーの非末端反復単位のうちの少なくとも95%が $\text{---C(CH}_3\text{)}_2\text{CH}_2\text{---}$ であり、そしてイソブチレンを重合させるのに用いられた開始剤一連

鎖移動剤のうちの残留分以外のいずれの残りの反復単位もイソブチレンと共重合可能なエチレン列不飽和炭化水素から得られている上記オリゴマーを含んでなる、湿分硬化性組成物。

2. 前記オリゴマーの加水分解/縮合のための触媒を含有してなる、請求項1記載の組成物。

3. 数平均分子量が1,000~100,000であり且つ二つの末端位置のそれぞれに $\text{CH}_2\text{---CR''---}$ 基(この式においてR''は水素原子又はメチル基を表わす)を有するイソブチレンオリゴマーを、少なくとも化学量論的量の次の式の有機ケイ素化合物、すなわち、



(この式中、R置換基は同一の又は異なる一価の炭化水素基又は一価のハロゲン化炭化水素基を表わし、R' は炭素原子数2~10個のアルキレン基を表わし、Xは窒素原子又は酸素原子によりケイ素に結合される加水分解可能な原子団を表わし、

そして  $n$  は 1 から 5 までの整数を變わす) と、大氣濕分を存在させずに且つ触媒的に有効な量の白金屬金屬又はこの金屬の化合物をハイドロシレーション触媒として存在させて反応させることを包含する、オルガノシロキシ基を末端基とする濕分硬化性イソプレンオリゴマーの調製方法。

4. 前記オリゴマーの反応を液体炭化水素希釈剤の存在下に 50 ~ 150℃ の温度で行ない、また、前記ハイドロシレーション触媒がヘキサクロロ白金酸とビニル基含有オルガノシロキサンとの複合体及びヘキサクロロ白金酸と低分子量有機化合物との反応生成物より選択される、請求項 3 記載の方法。

### 3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

この発明は、濕分硬化性ポリイソブチレンに関する。より詳しくは、この発明は、分子の末端位置が加水分解可能な 3 個の原子団に結合しているケイ素原子によって占められている、濕分硬化性のオルガノシロキシ基を末端基とするイソブチレ

ンオリゴマーに関する。この重合体は、ポリイソブチレンの優れた遮断性に濕分硬化性シリコンエラストマー組成物の硬化性を兼ね備えている。

〔従来の技術及び発明が解決しようとする課題〕

「ブチルゴム」と呼ばれる有機ゴム類は、水蒸気を含めたガス類に対する透過性が低く、摩擦係数及び加水分解による劣化に対する耐性が大きい。他の有機ゴムや多くのシリコンゴムよりも優れている。ブチルゴムは、反復単位の約 98 モル% がイソブチレンから得られ、そして残りの反復単位がイソプレンから得られる共重合体である。

商業的に入手可能なブチルゴムは、典型的には、熱をかけて有機過酸化物又は硫黄と反応させることによって硬化される高粘度ガムの形態である。この硬化性組成物のコンシステンシー及び加熱して硬化を達成するための必要條件は、厚さが 1 mm に満たないフィルム又はコーティングの形態をした硬化ブチルゴムの優れた遮断性を利用するのを

不可能にする。

1 分子当りにエチレン系不飽和の部位が少なくとも二つ含まれている有機重合体を、ケイ素に結合した水素原子と少なくとも 2 個の加水分解可能な基、例えばアルコキシ基又はカルボキシル基とが含まれている有機ケイ素化合物と反応させることも、やはり公知である。結果として得られる生成物は、大氣濕分の存在下で室温において硬化する。

硬化性液状ポリイソブチレンの調製中の望ましくない副反応と、そして式  $-SiX_3$ 。(この式中、 $X$  は加水分解の可能な例えばアルコキシ基又はアシルオキシ基のような原子団を變わす) の末端単位を有する液状ポリイソブチレンを供給することによって従来技術のアルコキシシリル官能性重合体の硬化を達成するのに必要とされる加熱の両方をなくすということは、望ましいことであろう。

グレコ (Greco) らの米国特許第 4524187 号明細書に例示されている唯一の水素化ケイ素は、トリクロロシランである。この化合物とイソブチレン

ノトリエン共重合体とのハイドロシレーション反応生成物は、ケイ素に結合したハロゲン原子を含有する。この反応生成物は、硬化反応の副生物として有毒で非常に腐食性の塩化水素が生じるため、室温加硫性組成物として用いるには不適当である。室温加硫性オルガノシロキサン組成物は、典型的には、ケイ素に結合した加水分解可能な原子団としてアルコキシ基、アセトキシ基、又はケトキシモ基を含有している。これらの原子団は、重合体が硬化する間に難点のかかなり少ない副生物を生じる。

二つの末端位置のおおのに  $CH=CH_2$  基を有する線状の液状ポリイソブチレンを白金含有ハイドロシレーション触媒の存在下でトリエトキシシラン  $HSi(OC_2H_5)_3$  と反応させることによって、この重合体にトリアルコキシシリル基を導入するという本願発明者による試みは、成功しなかった。このシランは、エチレン系不飽和炭化水素基を有する有機重合体にトリアルコキシシリル基を導入するのに適した反応物として米国特許第 4435536

号明細書に開示されている。

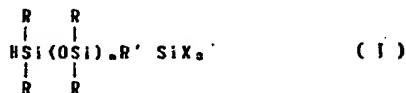
本願発明者は、液状イソブチレンオリゴマーと反応するものを見いだす目的で、ハロゲン原子以外の加水分解可能なケイ素結合原子団を有するシラン及びオルガノシロキサンを調査し、そして思いもよらぬことに、有機ケイ素化合物のうちの一つの特定の部類のものがこれに関して無比のものであるということを見いだした。

この発明の目的は、分子の末端位置にケイ素に結合した複数のアルコキシ基又は他の加水分解可能な原子団を含有している新規な部類の室温硬化性液状イソブチレンオリゴマーを提供することである。第二の目的は、好ましい部類のこれらの湿分硬化性オリゴマーを調製する方法を提供することである。

#### 〔課題を解決するための手段及び作用効果〕

この発明は、オルガノシロキシ基を末端基とする数平均分子量 1,000~100,000 のイソブチレンオリゴマーであって、このオリゴマーの末端単位

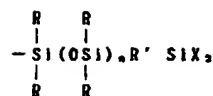
~100,000 であり且つ末端位置のおおのちに  $\text{CH}_2=\text{CR}''$  - 基（この式中、 $\text{R}''$  は水素原子又はメチル基を表わす）を有するテレキーリック (telechelic) イソブチレンオリゴマーを、少なくとも化学量論的量の、次の式、すなわち、



（この式中の  $\text{R}$ 、 $\text{R}'$ 、 $\text{X}$ 、及び  $n$  は先に定義したとおりである）の有機ケイ素化合物と、触媒的に有効な量の白金族金属又はこの金属の化合物をハイドロシレーション触媒として存在させて反応させることによって、上記イソブチレンオリゴマーを調製する方法を提供する。

上記オリゴマーの非末端反復単位のうちの少なくとも 95% は  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2-$  であり、そしてこの重合体を調製するのに用いた何らかの開始剤-連鎖移動剤の残留分以外の残りの反復単位はいずれも、イソブチレンと共重合可能であるエチレン列不飽和炭化水素から得られる。本発明の湿分硬

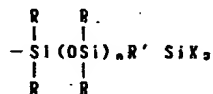
が



（この式中、 $\text{R}$  置換基は同一の又は異なる一価の炭化水素基又は一価のハロゲン化炭化水素基を表わし、 $\text{R}'$  は炭素原子数 2~10 個のアルキレン基を表わし、 $\text{X}$  は酸素原子又は窒素原子によってケイ素に結合される加水分解可能な原子団を表わし、そして  $n$  は 1 から 5 までの整数を表わす）であり、このオリゴマーの非末端反復単位のうちの少なくとも 95% が  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2-$  であり、そして当該イソブチレンオリゴマーを調製するために使用した開始剤-連鎖移動剤の ~~うちの~~ 残留分以外の残りの反復単位がエチレン列不飽和炭化水素から得られているオリゴマーを含んでなる、湿分硬化性組成物を提供する。

この発明はまた、上記の湿分硬化性のオルガノシロキシ基を末端基とするイソブチレンオリゴマーを調製する方法であって、数平均分子量が 1,000

化性イソブチレン重合体の特徴は、オリゴマーが周囲の温度及び湿度条件の下で硬化する能力をもたらし末端のオルガノシロキサン原子団の性質である。この原子団は、次の式、すなわち、



（この式中の  $\text{R}$ 、 $\text{R}'$ 、 $\text{X}$ 、及び  $n$  は先に定義したとおりである）で表わされる。この原子団は、末端に不飽和結合のあるイソブチレンオリゴマーと反応して本発明の湿分硬化性イソブチレンオリゴマーを生成する有機ケイ素化合物からケイ素結合水素原子を取除いた後に残る残留分である。

上記の式 (I) において、 $\text{R}$  により表わされる置換基は、エチレン列不飽和のない一価の炭化水素基又は一価のハロゲン化炭化水素基である。典型的には、これらの一価の炭化水素基及びハロゲン化炭化水素基は、1 個から約 20 個までの炭素原子を含有する。代表的な炭化水素基には、メチル基、エチル基、各種異性ブチル基、オクチル基、

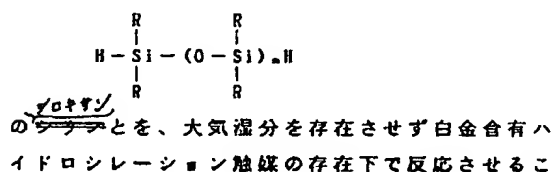
ドデシル基、シクロヘキシル基、及びフェニル基が含まれるけれども、これらに限定はされない。Rにより変えられるハロゲン化炭化水素基には、クロロメチル基、クロロプロピル基、及び3, 3, 3-トリフルオロプロピル基が含まれるけれども、これらに限定はされない。Rは、式(1)の有機ケイ素化合物を調製するために使用する反応物の入手可能性に基づいて、好ましくは低級アルキル基、フェニル基、又は3, 3, 3-トリフルオロプロピル基である。最も好ましくは、Rは、対応する有機ケイ素化合物と末端に不飽和結合のあるイソブチレンオリゴマーとの反応性がより大きいことに基づき、メチル基である。

R'は、2~10個の炭素原子を有することのできるアルキレン基を置き、そして式(1)に相当する有機ケイ素化合物を調製するのに使用する中間体の入手可能性に基づいて、好ましくはエチレン基又はプロピレン基である。

Xにより変えられる加水分解可能な原子団は、酸素又は窒素原子によりケイ素に結合される原子

団であって、これには、室温で加硫可能なオルガノシロキサン組成物で硬化剤として典型的に用いられる有機ケイ素化合物に存在している原子団が含まれる。これらの原子団は、アルコキシ基、例えばアセトキシ基のようなアシルオキシ基、アミノ基、アミド基、及びケトキシモ基が含まれる。Xは、化合物の値段が安いことと硬化反応の副生成物が比較的無害であることに基づいて、好ましくは炭素原子数1~5個のアルコキシ基であり、メトキシ基及びエトキシ基が最も好ましい。

式(1)により変えられる有機ケイ素化合物は、実質的に等モル量の、1) Xで変えられる加水分解可能な原子団3個とケイ素に結合したエチレン列不飽和炭化水素基とを含有しているシランと2) 少なくとも1種の、次の式、すなわち、



とにより調製することができる。好ましい触媒には、ヘキサクロロ白金酸とビニル基含有オルガノシロキサンとの複合体が含まれる。この反応は典型的に、蒸留によって分離して所望する有機ケイ素化合物を得ることができる生成物の混合物を生じさせる。

典型的な調製方法は、不活性な乾燥雰囲気下にシラン、シロキサン及び白金含有ハイドロシレーション触媒の混合物を25℃から約100℃までの温度で1~12時間反応させることを包含する。この反応は、通常、式(1)に相当する化合物を含む生成物混合物を約50%から70%まであるいはそれ以上の収率で生成する。この化合物は、減圧下で好ましく行なわれる蒸留によって生成物混合物から容易に分離される。

この発明の特に好ましい態様によれば、シラン反応物に存在しているエチレン列不飽和炭化水素基はビニル基又はアリル基であり、Xで変えられる加水分解可能な原子団はメトキシ基又はエトキシ基であり、そしてシロキサン反応物はsym-

テトラメチルジシロキサン又はsym-テトラエチルジシロキサンである。シロキサンを調製するのに用いられる反応は、典型的に、上記の式のnが1から5までである化合物の混合物を生じる。これらの混合物を精製して単一のシロキサンを得ることができ、あるいは、シロキサンの混合物を更に精製せずに使用することができる。

この発明の室温で加硫可能なポリイソブチレンは、大気湿分を存在させず且つ白金含有ハイドロシレーション触媒の存在下で、末端に不飽和結合のあるイソブチレンオリゴマーを少なくとも化学量論的量の式(1)に相当する有機ケイ素化合物と反応させて調製される。この発明の目的上、「化学量論的置」はイソブチレンオリゴマー各1モルにつき有機ケイ素化合物2モルである。式(1)に相当する2又は3種以上の化合物を使用してもよいということは、理解されよう。反応は典型的には、例えば窒素のような乾燥不活性雰囲気で行なわれる。

適当なイソブチレンオリゴマーの数平均分子量

は、1,000~100,000である。この範囲は、これらのオリゴマーを反応させてこの発明の湿分硬化性組成物を生成することが容易であるということに基づいて、好ましくは1,000~3,000である。イソブチレンオリゴマーの調製は、1982年8月3日発行のケネディー(Joseph P. Kennedy)の米国特許第4342849号明細書に開示される。この米国特許明細書の教示によれば、イソブチレンを開始剤-連鎖移動剤及び三塩化ホウ素のような適当なフリーデル-クラフツ触媒の存在下で重合させる。

前述のケネディーの特許明細書ではインファー(infers)と呼ばれている開始剤-連鎖移動剤は、典型的には多塩素化芳香族炭化水素、例えばp-ジ(2-クロロ-2-プロピル)ベンゼンや1,4-ビス( $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメトキシクロロメチル)ベンゼンのようなものである。インファーは、1分子当りに2~6個のハロゲン原子を含有し、そしてそれらのおのおのが重合体鎖のための開始部位を提給する。

重合体分子のおのおのは、インファー分子から

一と少なくとも1種の式(1)に相当する有機ケイ素化合物との反応を促進するために使用するハイドロシレーション触媒は、白金、元素の周期表の白金族を構成する例えばロジウムのような他の金属、及びこれらの金属の化合物でよい。ハロゲン含有白金化合物、例えばヘキサクロロ白金酸のようなもの、並びに、これらの化合物と比較的低分子量の有機化合物及びビニル基含有オルガノシロキサン化合物との特に反応生成物及び複合体は、それらの活性及びオルガノシロキサン反応物との相容性が高いため好ましい触媒である。イソブチレンオリゴマーと式(1)で表わされるシロキサンとの反応のための特に好ましい部類の触媒は、ヘキサクロロ白金酸のメルカプトン誘導体、例えば $((C_2H_5)_2S)PtCl_2$ のようなものである。

白金含有触媒は、反応物100万部当りの白金量が1重量部ほどの少量に相当する量で存在することができる。式(1)により表わされるシロキサンをイソブチレンオリゴマーのエチレン列不飽和末端単位へ付加させる実用的な速度を達成するた

反応性ハロゲン原子を取り去った後に残っている残留分を含有している。インファー残留分から放たれる2又は3連鎖の反復単位を含有している重合体は、本発明に従って湿分硬化性イソブチレンオリゴマーを調製するのに有用である。

重合反応から得られた末端にハロゲンを有するイソブチレンオリゴマーは、このオリゴマーをカリウム-1-ブトキシドのような強塩基の存在下で加熱して果される脱ハロゲン化水素反応によって、本発明の方法における反応物として使用されるジオレフィンに転化される。このオリゴマーは典型的に、テトラヒドロフランのような適当な溶剤に溶解される。

末端に不飽和結合のあるイソブチレンオリゴマーを調製するのに用いる方法に応じて、 $CH_2=CR''$ で表わされる末端基は、1又は2個以上の炭素原子及び/又は窒素、酸素、硫黄のようなヘテロ原子を含んでいる二価の原子団によりイソブチレン単位に結合させることができる。

末端に不飽和結合のあるイソブチレンオリゴマ

めには、反応物100万部当り10~1000部の白金に相当する触媒濃度であることが好ましい。より高濃度の白金は、最低限の反応速度の促進を行なうだけであって、従って、好ましい触媒を使用する場合には特に、経済的に魅力がない。

末端に不飽和結合のあるイソブチレンオリゴマーと式(1)に相当する化合物との反応は、好ましくは、50~150℃の温度で大気湿分を存在させずに行なわれる。反応混合物は、反応物及び触媒双方のための溶媒である希釈剤を任意に含むことができる。希釈剤は、反応混合物の粘度を低下させるのに、あるいは発熱反応を緩和するのに望ましかろう。希釈剤は、イソブチレンオリゴマーが周囲条件下で固体である場合に特に望ましい。

反応のために適した希釈剤は、大気圧力下において80~150℃で沸騰する液状炭化水素である。典型的な希釈剤には、n-ヘプタン、トルエン、及びキシレンが含まれる。希釈剤は、反応混合物の1重量%から約95重量%までを構成することができる。

實質上完全な反応を達成するのに要する時間は、反応物の種類及び濃度並びに反応が行なわれる温度を含む多数の因子に応じて、およそ数時間から数日までの範囲である。反応の推移は、プロトン核磁気共鳴を使用し、そしてエチレン列不飽和結合の存在に由来する最大シグナル(代表的には4.7 ppm 及び4.9 ppm)及びケイ素結合水素原子に由来する4.8 ppm における最大シグナルが消失するのを観測して、たどることができる。イソブチレンオリゴマーに残存している開始剤残留分に存在している芳香族炭化水素構造に結合した水素に対応する7.2 ppm における最大シグナルを、内部標準として利用することができる。

末端に不飽和のある液状イソブチレンオリゴマーと少なくとも1種の式(1)に相当するオノガノシリコン化合物との反応からの生成物は、更に精製せずに、この反応生成物を基材へ塗布し、そしてその結果得られたフィルムを室温で大気湿分へ暴露して硬化エラストマーフィルムを調製するのに使用することができる。

ビス(エチルアセトアセテート)のようなキレート化チタン化合物、例えば鉛、アンチモン、ビスマス及び亜鉛のような重金属のカルボン酸塩、並びに、例えばベンジルトリメチルアンモニウムアセテートのような第四アンモニウム化合物が含まれる。テトラオルガノチタネート及び例えばジブチル錫ジラウレートのような有機錫化合物は、本発明の組成物を硬化させるための好ましい触媒である。

Xで表わすことのできるアルコキシ基以外の加水分解可能な原子団を含有している硬化性組成物の加水分解/縮合を促進するための触媒は、当業者には明らかであって、本発明の一部をなすものではない。

本発明のイソブチレン組成物が硬化するのに要する時間は、周囲温度、湿度、大気湿分の存在下でのX原子団の反応性、そして選択した硬化触媒の種類に従って、数時間から数日までの範囲に及ぶ。

好ましくは、本発明の湿分硬化性組成物は、こ

厚さが約50  $\mu$ mを超えるフィルム又は他の成形物品を硬化させるのは、ポリイソブチレンの優れた蒸気遮断性がフィルムの表層より下方へ水の蒸気が通り抜けることと、揮発性のアルコール、カルボン酸、又は硬化反応の他の副生物が逃げ出すことの両方を妨げるので、明らかに適当でない。生成される副生物の種類はXで表わされる原子団の化学的性質に依存する、ということは理解されよう。

この発明の硬化性組成物は典型的に、湿分硬化性有機ケイ素組成物の加水分解及び縮合のための公知の触媒のうちの一つを含む。特定の触媒を選択するのは、ケイ素に結合した加水分解可能なX原子団の種類に依存する。

アルコキシシランの加水分解/縮合のための好適な触媒には、例えばスルホン酸のような強酸、例えばオクタン酸第一錫のような錫化合物、例えばジブチル錫ジラウレートのような有機錫化合物、例えばテトラオルガノチタネートのようなチタン化合物、例えば1,3-プロパンジオキシチタン

の組成物のコーティングを適当な基材へ適用して厚さが0.001~0.1  $\mu$ mの範囲のフィルムの形で硬化させる。より厚いフィルムは、湿分硬化性オリゴマーの重量に基づき約20重量%までの湿分輸送剤、例えばエチルオルトシリケートのようなものを組成物に含ませ、フィルムの内部の硬化を促進して得ることができる。硬化フィルムは典型的には自立性ではないので、通常は、環境に存在している酸素、水蒸気又は他の物質にさらされることにより不利な影響を受ける基材へ本発明の硬化性組成物をコーティングとして適用して、硬化したポリイソブチレンの優れた蒸気遮断性と付着性を利用することが好ましい。但し、上記の環境に存在している物質は、硬化したポリイソブチレンフィルムの一体性を破壊しないものである。

硬化したイソブチレンオリゴマーの蒸気遮断性を利用するための別の方法は、熱硬化性又は熱可塑性の有機重合体及び/又はオルガノシリコン重合体を含有している組成物へ、この発明の硬化性組成物を添加剤として混合することである。こ

これらの組成物は、湿分によって不利な影響を受ける、成形用配合物、シーラント、及び、半導体や集積回路のような電子デバイスを封入するための埋込用配合物や組成物の形態のものでよい。ガスや蒸気に対する硬化物の透過性を低下させるために湿分硬化性オルガノシロキサンシーラント組成物の添加剤としてポリイソブチレンを用いることは、フランス国特許第 2405985号明細書に数示されている。このフランス国特許明細書に開示された未改質オリゴマーの代りに本発明の湿分硬化性イソブチレンオリゴマーを用いることの利点は、本発明のオリゴマーが反応しそして、非反応性希釈剤として働くよりもむしろ硬化物の一部を形成するという本発明のオリゴマーの能力である。

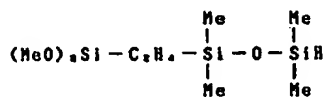
#### 〔実施例〕

下記に掲げる例は、本発明の硬化性組成物の好ましい態様を開示するものであって、組成物に関してもそれらを調製する方法に関しても請求の範囲に明確に示されている本発明の範囲を限定する

を含有している *sym*-テトラメチルジシロキサン 154.02 g と、ヘキサクロロ白金酸と *sym*-テトラメチルジビニルジシロキサンとの反応生成物であって白金含有量を 0.7 重量% とするのに十分なだけの量のジメチルシロキシ基を末端基とする液状ポリジメチルシロキサンで希釈したもの 1.5 g とを入れた。

その結果得られた混合物を 80℃ まで加熱し、そしてその時点で純度 87% のビニルトリメトキシシラン 188.8 g を約 1 時間かけて加えた。このシランの主な不純物は、*sym*-テトラメトキシジビニルジシロキサンであった。このシランの添加完了に続いて、反応混合物の加熱を 80℃ で 1 時間継続した。

生成物を気-液クロマトクロマトグラフィーで分析したところ、それが所望の「一付加生成物」(シロキサン A)、すなわち、

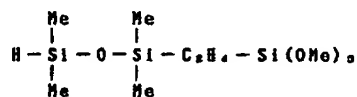


ものであると解釈すべきではない。特に断らない限り、これらの例において使用する部数及び百分率は重量によるものである。ポリイソブチレンオリゴマーの計算モル量は数平均分子量 1806 に基づく。Me はメチル基を表わし、Et はエチル基を表わす。

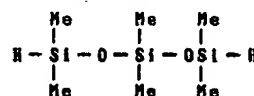
例において使用する末端不飽和の液状イソブチレンオリゴマー及びこれらのオリゴマーの調製は、1982年8月3日発行のケネディーの米国特許第 4342849号明細書に記載される。

#### 例 1

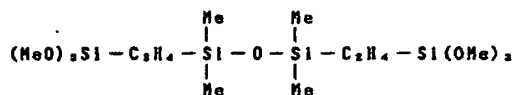
##### A. 下記の式のシロキサン A の調製



水冷凝縮器、温度計、添加漏斗、かき混ぜ機及び窒素入口を備えたガラス反応器に、純度 87% であって、主な不純物として



を、次の式の「二付加生成物」、すなわち、



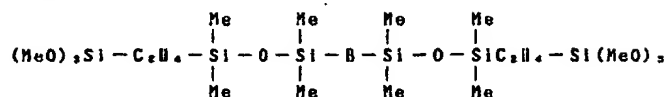
1 モルにつき 2 モル含有していることが示された。シロキサン A を、1.5 ~ 2.0 mm の圧力下で 66 ~ 77℃ の範囲内で蒸溜して反応混合物から単離した。この生成物の収率は、二つの反応物の量に基づいて計算した値の 41% であった。

##### B. 液状イソブチレンオリゴマーとシロキサン A との反応

液状  $\alpha, \omega$ -ジ(イソブチニル)ポリイソブチレン 19.5 g (10.8 mmol)、シロキサン A 6.11 g (21.6 mmol) 及び *cis*-(Et<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>PtCl<sub>2</sub> の 0.1% 溶液 1 滴の混合物を、密封反応器内で 80.5℃ において 48 時間加熱した。反応生成物の、溶剤としてジエチルクロロホルムを使って 200 MHz の周波数で得られたプロトン核磁気共鳴スペクトルは、エチレン列不飽和炭素原子の特徴である 4.9 ppm 及び 4.7 ppm の最大シグナル、あるいはケイ素に



結合した水素原子の特徴である4.8 ppmにおける最大シグナルを示さなかった。メトキシ基と組み合わせられたプロトンのケイ素結合メチル基と組み合わせられたプロトンに対する比は、予想した反応生成物、すなわち、



(この式中、Bは最初のポリイソブチレンを表わす)についての比と一致した。

C. 末端をトリメトキシシリル基でブロックされたポリイソブチレンの硬化

この例の前掲B項で説明したように調製した反応生成物のうちの3.61gに、テトライソプロピルチタネート0.10gを混合し、この混合物をアルミニウムの秤量カップに注ぎ入れた。30分以内に試料の上部に薄い固形フィルムが形成された。フィルムの下材料は、数週間液状のままであった。オルガノシロキサンにより改質された硬化ポリイソブチレンの蒸気遮断性を、この重合体で水の

層を被覆して測定した。前掲B項で説明したように調製した反応生成物のうちの3.72gをトルエン12.93gに溶解させ、そして0.1gのジブチル錫ジラウレートを加えた。この溶液のうちの8.77gを、直径9.9cm深さ0.5cmである重量35.4gの円形の水の層の表面の上へ注意深く注いだ。その結果得られたフィルムを21.0℃の温度で24時間硬化させ、そしてその間にトルエンと少量の水とが蒸発した。この期間の終了時において、硬化したフィルムは水の層を完全に覆っており、そして厚さは $3.8 \pm 1 \mu\text{m}$ であった。

最初の24時間の間に7gの水が蒸発し、そして次の67時間の間に約0.4gが蒸発した。このフィルムの蒸気遮断性を、同じやり方でトリメトキシ基を末端基とするポリジメチルシロキサンから調製したもののそれと比較した。硬化したポリジメチルシロキサンフィルムは厚さ40 $\mu\text{m}$ であって、最初の72時間の間に32.7gの水が蒸発し、そして113時間後には水の全てが蒸発して、本発明の組成物の優れた遮断性が証明された。

### 比較例1

この例は、先の例1で説明した末端に不飽和結合のあるイソブチレンオリゴマーをトリエトキシシランと反応させて室温硬化性組成物を調製することを試みてうまくゆかないことを説明する。

先の例1で説明した末端に不飽和結合のあるポリイソブチレンのうちの4g(2.86mmol)を、トリエトキシシラン0.94g(5.71mmol)及びcis-(Et<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>PtCl<sub>2</sub>の0.1%溶液0.05gと一緒にし、そしてその結果得られた混合物を80℃の温度で加熱しながら攪拌した。この反応混合物から2滴を定期的に抜き出し、そして次に行なう気-液クロマトグラフィー分析のための内部標準として10滴のペンタン及び1gのトルエンで希釈した。2日間の加熱を終えた時点で、クロマトグラムから実質上シランがポリイソブチレンと少しも反応していないことが示された。この生成物をジブチル錫ジアセテート又はテトライソプロピルチタネートと一緒にして周囲の温度及び湿度条件に数日間さらした場合に、硬化は観測されなかった。

### 例2

先の比較例1で説明した手順を、トリエトキシシランを例1のシロキサンAと取替えて反復した。下記の量の反応物を一緒にし、かき混ぜながら80℃で6時間加熱した。

不飽和イソブチレン オリゴマー	14.58 g (8.1mmol)
シロキサンA	4.57 g (16.2mmol)
トルエン (内部標準)	1.0 g
cis-(Et <sub>2</sub> S) <sub>2</sub> PtCl <sub>2</sub> (0.1%トルエン溶液)	0.05 g

この時点で反応混合物を気-液クロマトグラフィーで分析したところ、シロキサンAに対応するピークは認められず、この物質の全てが反応してこの発明のトリアルコキシシリル基を末端基とする室温硬化性イソブチレンオリゴマーが生成されたことが示された。この反応生成物3.61gとテトライソプロピルチタネート0.1gとの混合物は、周囲の温度及び湿度条件へ暴露されてから1時間以内に硬化フィルムを形成した。